

А.С. КАТАШИНСЬКИЙ, К.В. ЛИХНИЦЬКИЙ, аспірант,
В.З. БАРСУКОВ, докт. хім. наук, *В.Г. ХОМЕНКО*, КНУТД, Київ

ВПЛИВ ОДНОАТОМНИХ ОДНОЗАРЯДНИХ ІОНІВ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІАНІЛІНУ

В статті параметричним квантовохімічним методом МО ЛКАО в наближенні РМЗ виконано розрахунок рівноважних значень геометричних параметрів і розподіл електронної густини в молекулярних кластерах, що моделюють повністю окислену та доповані форми поліаніліну (ПАНІ). Показано, що основний вклад в підвищення електропровідності допованої форми ПАНІ вносять електрони дестабілізованих валентних оболонок 4-х координованих катіонів азоту та аніон - допантів. Встановлено механізм електропровідності та набухання відновленої фази поліаніліну.

In the paper was carried out a calculation of electronic structure for the molecular clusters of full-oxidized, half-reduced and full-doped forms of polyaniline (PANI) with full optimization of their geometrical parameters by using semi-empiric quantum-chemical MO LCAO method in the PM3 approximation. It was shown that the electrons of destabilized valency shells of 4-coordinated nitrogen cations and anion-dopants make the main contribution to increasing the electronic conductivity of full-doped form of PANI. It was determined the mechanism of electronic conductivity and swelling for PANI reduced form.

Актуальність проблеми. Об'єкти дослідження. Механізм виникнення електронної провідності в електропровідних полімерах (ЕПП) є однією з центральних та актуальних проблем для таких матеріалів і потребує дослідження та обґрунтування різними методами [1 – 4].

Поліанілін (ПАНІ) є типовим представником ЕПП, який має досить стабільні властивості. Відомо, що електронна провідність в ПАНІ виникає тільки після його допування протонами та аніонами. Єдина електронно-провідна форма ПАНІ – сіль емеральдіну (СЕМ). Інші чисельні форми ПАНІ – напівпровідники з низькою електронною провідністю або діелектрики [1, 2].

Експериментальними дослідженнями встановлено, наприклад, що в воді між СЕМ та віологенами (ВІО) відбувається обмін електронегативними частинками - електроном (e^-) та аніоном (X^-).

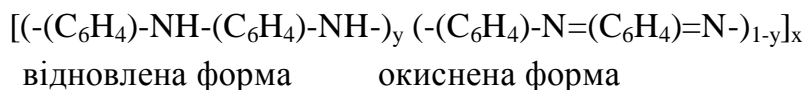
Електрон переходить від СЕМ до ВІО, а аніон X^- від ВІО до СЕМ та утворює з ним зв'язок $N^+ - Cl^-$ через атом азоту координаційного вузла полімера [5]. В процесі обміну частинками e^- і X^- атом азоту ПАНІ втрачає π -електрон і перетворюється на катіон-радикал.

Окрім того, в результаті утворення зв'язку $N^+ — X^-$ координаційне число (КЧ) азоту підвищується з 3-х до 4-х. Таким чином, в результаті електричних взаємодій між 4-х координованим азотом і зв'язаних з ним атомів, азот переходить в катіон - радикальну форму і електропровідність ПАНІ значно підвищується [1, 2, 5].

Метою даної роботи є теоретичний аналіз електронної структури поліаніліну (ПАНІ) до і після допування, оцінка впливу окремих іонів (на прикладі катіона H^+ та аніонів $X^- = Cl^-, I^-$) на електропровідність і механічну гнучкість полімеру.

Вибір моделей. Метод розрахунку. Геометрична та електронна структура ПАНІ моделювалась молекулярними кластерами (МК) в синглетному (спіни електронів в вищих занятих молекулярних орбіталях (ВЗМО) антипаралельні – кластери I, II) і в стані з відкритими оболонками (триплетному) (спіни електронів ВЗМО паралельні – кластер III).

Узагальнена формула різних форм ПАНІ має вигляд [1, 2]:



Форми ПАНІ відрізняються ступенем окислення. В якості базових нами були вибрані молекулярні кластери, що складаються з $n = 5$ бензольних кілець, які моделюють геометричну і електронну структуру повністю окисленої форми ПАНІ (I), емеральдіна-лугу (II) та повністю відновлену форму (III) солі емеральдіна (рис. 1.).

Виконані нами попередні розрахунки показали, що основні геометричні параметри та порядки зв'язків в МК при подальшому збільшенні n практично не змінюються і такі кластери адекватно відображують полімерний ланцюг ПАНІ.

Для розрахунку рівноважних значень геометричних параметрів і електронної структури молекулярних кластерів була використана стандартна квантовохімічна програма методу МО ЛКАО в наближенні РМЗ.

Результати розрахунків представлені на рисунку 2 і в таблицях 1, 2, 3, 4.

Обговорення результатів розрахунку. Повні порядки $P(A-B)$ зв'язків $C - C$ в фенільних кільцях бензоїдної структури молекулярного кластера (I) можуть перевищувати значення 1,44, а в подвійних зв'язках можуть

перевищувати 1,85 (табл. 1). Це пояснюється значним вкладом в формування С – С зв'язків π -складової. В окисненому ПАНІ (I) на атомах азоту і вуглецю зосереджені негативні заряди.

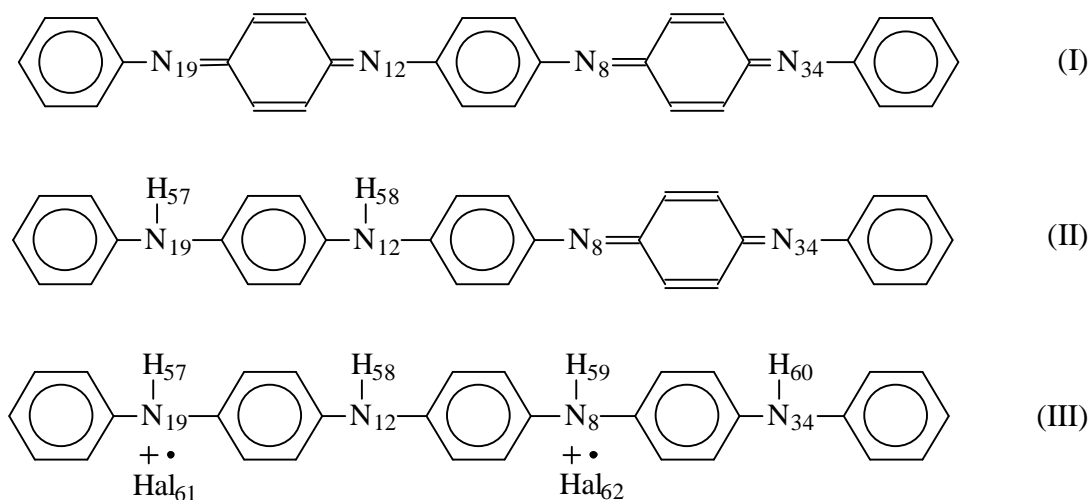


Рис. 1. Молекулярні кластери ПАН: повністю окиснена (I), наполовину відновлена (II) і повністю допована двома молекулами галогену (Hal = Cl, I) форма (III)

Таблиця 1

Довжини валентних зв'язків R(A-B), Å і відповідні їм
порядки зв'язків P(A-B) в кластерах (I), (II)

ЗВ'ЯЗКИ	(I) Синглет			(II) Синглет		
	R(A-B)	P(A-B)	$P\pi(A-B)$	R(A-B)	P(A-B)	$P\pi(A-B)$
N ₁₂ -C ₁	1.426	1.038	0.181	1.338	1.730	0.772
N ₁₂ -C ₁₃	1.301	1.823	0.541	1.424	1.074	0.122
N ₈ -C ₇	1.422	1.036	0.182	1.327	1.714	0.757
N ₁₉ -C ₁₈	1.304	1.805	0.600	1.446	1.021	0.125
N ₁₉ -C ₄₆	1.423	1.014	0.127	1.429	0.994	0.079
C ₁ -C ₂	1.401	1.368	0.364	1.437	1.048	0.105
C ₂ -C ₅	1.387	1.442	0.512	1.359	1.813	0.841
C ₅ -C ₇	1.404	1.372	0.365	1.432	1.054	0.107
C ₁₃ -C ₂₂	1.466	1.013	0.198	1.445	1.317	0.375
C ₁₄ -C ₁₆	1.341	1.860	0.724	1.346	1.501	0.529
C ₁₆ -C ₁₈	1.465	1.014	0.183	1.459	1.314	0.376
C ₁₈ -C ₂₀	1.472	1.012	0.160	1.465	1.310	0.372
C ₂₀ -C ₂₂	1.340	1.861	0.718	1.346	1.506	0.374
C ₂ -H ₄	1.097	0.961	-	1.098	0.957	-
C ₁₄ -H ₁₅	1.098	0.959	-	1.096	0.962	-
N ₁₉ -H ₅₇	-	-	-	0.998	0.970	-

Таблиця 2

Довжини валентних зв'язків R(A-B), Å і відповідні їм порядки зв'язків P(A-B) в кластерах, допованих хлором (III-CL) та іодом (III-I) в станах з відкритими оболонками

ЗВ'ЯЗКИ	(III-CL)			(III-I)		
	R(A-B)	P(A-B)	P π (A-B)	R(A-B)	P(A-B)	P π (A-B)
N ₁₂ -C ₁	1,433	1,061	0,119	1,439	1,041	0,098
N ₁₂ -C ₁₃	1,437	1,049	0,106	1,438	1,044	0,094
N ₈ -C ₇	1,475	0,967	0,039	1,479	0,984	0,050
N ₁₉ -C ₁₈	1,476	0,971	0,042	1,395	0,992	0,051
N ₁₉ -C ₄₆	1,475	0,968	0,039	1,478	0,969	0,141
C ₁ -C ₂	1,399	1,375	0,419	1,403	1,359	0,406
C ₂ -C ₅	1,390	1,429	0,462	1,392	1,451	0,483
C ₅ -C ₇	1,394	1,402	0,448	1,397	1,374	0,418
C ₁₃ -C ₂₂	1,388	1,359	0,405	1,438	1,424	0,472
C ₁₆ -C ₁₈	1,396	1,389	0,435	1,397	1,411	0,001
C ₁₈ -C ₂₀	1,398	1,376	0,426	1,405	1,338	0,382
C ₂₀ -C ₂₂	1,387	1,450	0,282	1,382	1,492	0,523
C ₂ -H ₄	1,099	0,948	-	1,098	0,956	-
N ₈ -H ₅₉	0,997	0,966	-	1,004	0,950	-
N ₁₂ -H ₅₈	0,998	0,962	-	0,997	0,960	-
C ₁₄ -H ₁₅	1,098	0,959	-	1,098	0,960	-
N ₁₉ -H ₅₇	0,996	0,965	-	1,004	0,961	-
N ₈ -CL ₆₂	1,989	0,284	-	-	-	-
N ₁₉ -CL ₆₁	1,989	0,285	-	-	-	-
N ₈ -I ₆₂	-	-	-	2,048	0,297	-
N ₁₉ -I ₆₁	-	-	-	2,042	0,300	-

Із даних результатів розрахунків електронної структури (II) випливає, що протонування ПАНІ викликає значний перерозподіл електронної густини між атомними орбіталями, зв'язками і силовими центрами (рис. 2). Підвищення КЧ імінного азоту з 2-х до 3-х викликає дестабілізацію зв'язків N – C, що знаходить прояв в збільшенні довжини N – C та зниженні значень їх порядків зв'язків (табл. 1). Внаслідок утворення σ (N – H)– зв'язків між азотом і протоном зростає полярність і іонність зв'язків N-C між 3-х координованими атомами азоту і вуглецю (рис. 2). В зв'язку з тим, що на утворені в результаті протонування σ (N-H) – зв'язки зміщується частина електронної густини з атомних орбіталей (АО) азоту, протоновані атоми азоту втрачають понад 70 % π -електронного заряду.

Часткова втрата π -електронної густини азотом приводить до зниження

вкладу π -складової в формування зв'язку N-C та зростання позитивного заряду на азоті ПАНІ. Протонування викликає перетворення подвійних σ -, π -зв'язків N=C (наприклад, N₁₉-C₁₈) і N₁₂-C₁₃) в молекулярному кластері (I) в прості σ (N-C)-зв'язки в кластері (II), їх дестабілізацію та трансформацію хіноїдних кілець в напів-хіноїдні (рис. 2).

Таблиця 3

Повні енергії кластерів III-CL, III-I в синглетному та триплетному станах

Кластер	Повна енергія кластера, еВ	
	синглет	триплет
III-CL	-5230,834	-5234,022
III-I	-5171,381	-5178,596

Таблиця 4

Енергії вищих зайнятих молекулярних орбіталей (ВЗМО) і основні вклади атомів в формування ВЗМО в кластерах III-CL, III-I, II, I

Кластер	Енергії ВЗМО, еВ	Атомні орбіталі	Атоми і вклади їх ОА в ВЗМО		Атомні орбіталі	Атоми і вклади їх ОА в ВЗМО	
III-CL	-4,057	-	N ₈	N ₁₉	-	CL ₆₁	CL ₆₂
		2s	0,131	0,137	3s	-	-
		2p	0,233	0,252	3p	-0,543	0,573
III-I	-4,171	-	N ₈	N ₁₉	-	I ₆₁	I ₆₂
		2s	0,130	0,174	5s	0,028	0,029
		2p	0,218	0,178	5p	0,528	0,511
II	-8,720	-	N ₈	N ₁₉	-	-	-
		2s	0,039	-0,014	-	-	-
		2p	0,055	0,022	-	-	-
I	-8,495	-	N ₈	N ₁₉	-	-	-
		2s	0,047	0,004	-	-	-
		2p	0,054	0,051	-	-	-

В результаті зростання іонності зв'язків азот – вуглець та зниження їх ковалентності, полімерний ланцюг ПАНІ стає гнучким, а в результаті перетворення подвійних σ -, π -зв'язків N=C в прості σ (N-C)-зв'язки знижується бар'єр обертання фенільних кілець навколо σ (N-C)-зв'язків.

Включення до складу ПАНІ протона стабілізує ВЗМО в МК (II) в порівнянні з ВЗМО в МК (I), про що свідчить зниження енергії ВЗМО на $\Delta\epsilon(\text{ВЗМО}) = 0,2249$ еВ (табл. 4).

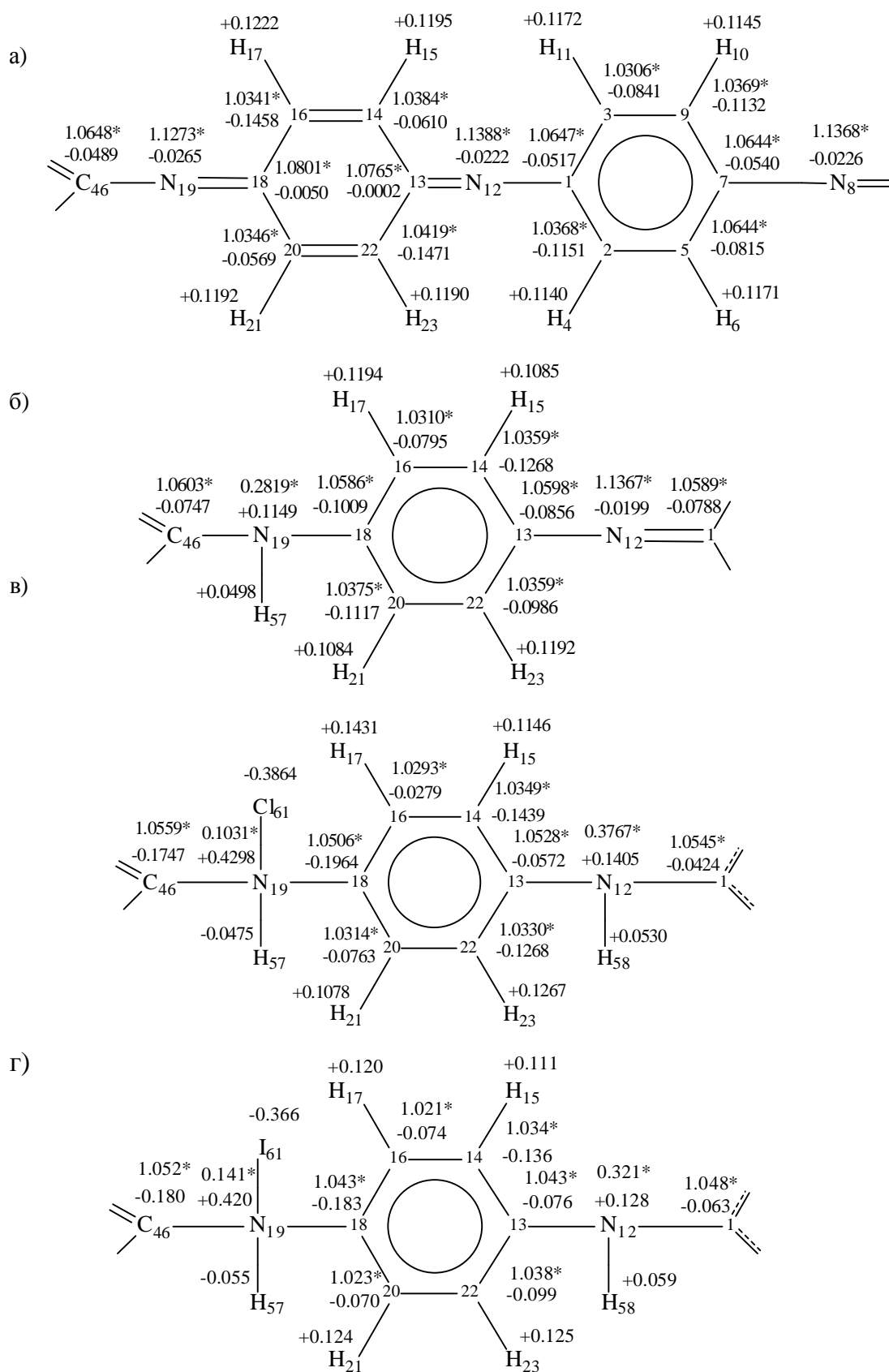


Рис. 2. Розподіл π -електронної густини (*) і зарядів на атомах в молекулярних кластерах I(a), II(б), III-Cl(в), III-I(г)

Як уже було відмічено, експериментальними дослідженнями встановлено, що в результаті допування емеральдин-луг перетворюється в стабільний напівхіноїдний катіон-радикал - сіль емеральдіну, в якому електронна провідність підвищується на 9 – 10 порядків [1, 2, 5].

Внаслідок приєднання до ПАНІ протонів і аніонів – допантів (типу Cl^- , HSO_4^- , ClO_4^- и т.д.) загальна кількість електронів в системі не змінюється, але відбувається процес самовільного розпаровування спінів електронів ВЗМО та утворення однократно заповнених МО з наступним перетворенням напіввідновленої в повністю відновлену форму ПАНІ.

Із результатів виконаних квантово-хімічних розрахунків випливає, що стан з відкритими оболонками є більш енергетично вигідний, що і є причиною самовільного переходу повністю відновленої фази ПАНІ з синглетного в триплетний стан (табл. 3).

Отже, протонування і допування аніонами стабілізує катіон – радикальну форму ПАНІ. Необхідно знов згадати, що із результатів експериментальних досліджень однозначно випливає, що вискоелектропровідною є повністю відновлена і допована аніонами форма ПАНІ в стані з відкритими оболонками, тобто однократно заповненими МО.

У відповідності до результатів розрахунків електронної структури кластерів III-NaI в триплетному стані видно, що в III-NaI між аніон-допантами (Cl^- , I^-) і атомом азоту утворюється хімічний іон - ковалентний зв'язок (наприклад, для $\text{N}_8\text{-Cl}_{62}$ довжина зв'язку $R = 1.9890 \text{ \AA}$, порядок зв'язку $P = 0,2862$ (табл. 2)). Довжини і порядки іон-ковалентних зв'язків між 4-координованими катіонами азоту і аніон-допантами Cl^- , I^- в триплетному стані характеризуються близькими значеннями (табл.2).

В синглетному стані кластера III-CL довжини зв'язків $\text{N}_{19}\text{-Cl}_{61}$ і $\text{N}_8\text{-Cl}_{62}$ помітно відрізняються і відповідно дорівнюють $R(\text{N}_{19}\text{-Cl}_{61}) = 2,772 \text{ \AA}$ і $R(\text{N}_8\text{-Cl}_{62}) = 1,810 \text{ \AA}$. Окрім того, із даних результатів розрахунків випливає, що триплетна фаза III-NaI більш стабільна, ніж синглетна (табл. 3). Отже, основний (нормальний) стан повністю відновленого ПАНІ – триплетний.

В триплетному стані III-NaI під впливом допантів знижується вклад π -кладової в хімічні зв'язки N-C і посилюється їх дестабілізація. Тому N-C зв'язки між 4-х координованими атомами азоту і вуглецю стають більш довгими і ослабленими в порівнянні з аналогічними зв'язками N-C між атомами вуглецю і азоту з $K\text{Ч}=3$ і $K\text{Ч}=2$. В результаті перерозподілу електронної густини ПАНІ, викликаного протонуванням і допуванням

аніонами Hal (Cl^- , I^-), 4-х координовані атоми азоту в III-Hal втрачають частину електронної густини (порядка 0,42 e) і переходять в форму катіонів.

Важливо відмітити, що на атомах (двох C і Hal), які утворюють зв'язки з 4-х координованим азотом, в результаті перерозподілу електронної густини помітно підвищуються негативні заряди (рис. 2).

А це в свою чергу викликає зростання енергії електрон-електронного відштовхування та посилення поляризації електронних оболонок катіонів азоту і аніон-допantів та ослаблення зв'язку їх електронів з позитивним атомним остовом ПАНІ.

Електрони дестабілізованих валентних атомних орбіталей (АО) (2s, -2p- АО азоту, 3p – АО хлору, 5s-, 5p- АО іоду; табл. 4), вносять основний вклад в формування ВЗМО комплексу. Ослаблення зв'язку між електронами валентних оболонок катіон-радикалу азоту та аніон допantів з ядерним остовом кількісно виражається в різкому підвищенні енергії ВЗМО: від – 8,7203 eВ в кластері (II) до -4,0572...4,171 eВ в кластерах III-Hal (табл. 4). Із даних табл. 4 слідує, що вклад аніон-допantів хлору і іоду значно перевищує вклад катіон-радикалів азоту в формування ВЗМО.

Із таблиць 2 та 4 слідує, що параметри геометричної та електронної структури молекулярних кластерів III-CL, III-I характеризуються близькими значеннями.

В синглетному стані усі МО валентної зони допованої фази ПАНІ заселені електронами, тому прикладене зовнішнє електричне поле не може викликати перехід π -електронів на більш високі МО і тим самим створити електричний струм (рис. 3, А).

Самовільний перехід повністю допованої фази ПАНІ з синглетного стану в стан з відкритими оболонками супроводжується розпаруванням спінів ВЗМО та утворенням двох напівзаповнених МО (рис. 3, Б).

В стані з відкритими оболонками під впливом поля π -електрони з більш глибоких МО будуть переходити на верхні частково заповнені МО, і разом з раніше зміщеними на ВЗМО електронами аніон-допantів та катіон-радикалами азоту забезпечують електронну провідність ПАНІ.

Отже, в результаті самовільного переходу повністю допованої фази ПАНІ в стан з відкритими оболонками валентна зона ПАНІ перетворюється в зону провідності, а ПАНІ – в провідник електричного струму.

В [6] відмічається, що "катіон-радикальний стан відрізняється від початкового стану молекули дестабілізацією міжатомних зв'язків та

парамагнетизмом". Наведене зауваження відноситься і до відновленої форми ПАНІ в триплетному стані (табл. 2, 4).

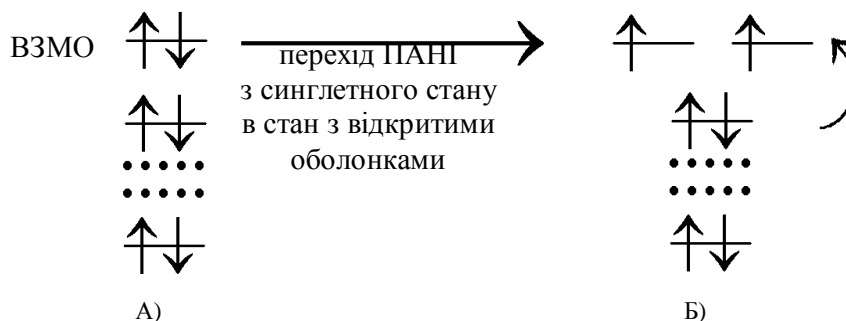


Рисунок 3. Схема молекулярних орбіталей ПАНІ в синглетному стані (А) та в стані з відкритими оболонками (Б)

Набухання ПАНІ відбувається під впливом двох одночасно діючих факторів: протонування (в результаті якого зростає іонність зв'язків азот – вуглець, що робить полімерний ланцюг поліаніліну гнучким), та допування аніонами галогенів (в результаті чого не тільки зростає іонність зв'язків, але і підвищується з 3-х до 4-х КЧ азоту, що обумовлює перехід його атомних орбіталей в тетраедричну sp^3 - гібридизацію). Перехід електронної оболонки азоту в sp^3 - гібридизацію викликає значне збільшення об'єму полімера та його набухання.

Висновки

В результаті протонування і утворення зв'язків N–аніон 4-х корзинований азот втрачає частину електронної густини та переходить в форму катіон-радикала.

Відновлений ПАНІ в триплетному стані більш стабільний, ніж синглетний, а його ВЗМО в значній мірі дестабілізовані. Електропровідність повністю допованої фази ПАНІ (солі емеральдіну) в стані з відкритими оболонками пояснюється тим, що під впливом прикладеного зовнішнього електричного поля електрони будуть переходити з більш глибоких МО на частково заповнені вищі МО, і разом з раніше зміщеними на ВЗМО електронами аніон-допantів та катіон-радикалів азоту забезпечують електронну провідність ПАНІ.

Перехід атомів азоту повністю відновленої форми в тетраедричну sp^3 -гібридизацію викликає значне збільшення об'єму полімера та його набухання.